



Prioritätsbescheinigung über die Einreichung einer Patentanmeldung

Aktenzeichen: 102 50 111.4

Anmeldetag: 28. Oktober 2002

Anmelder/Inhaber: BAYER AKTIENGESELLSCHAFT,
Leverkusen/DE

Bezeichnung: Chromfreies, wasserdichtes Leder

IPC: C 14 C 9/00

Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.

München, den 24. Juli 2003
Deutsches Patent- und Markenamt
Der Präsident
Im Auftrag

1001

Chromfreies, wasserdichtes Leder

Die Erfindung betrifft chromfreies Leder mit hoher Wasserdichtigkeit, ein Verfahren zu seiner Herstellung, seine Verwendung als auch die Verwendung von Silikonem als Hydrophobiermittel für chromfrei gegerbtes Leder.

Es gibt auf dem Markt einen erhöhten Bedarf an wasserdichtem Leder für Schuhe, Kleidung oder Taschen. Nun sind Leder an sich hydrophil und die meisten Gerb- und Nachgerbstoffe als auch Fettungsmittel werden mittels Dispergiermitteln eingesetzt.

Die üblichen Wasserdichtigkeitsmittel sind nicht-sulfonierte Fettungsmittel sowie Hydrophobiervverstärke, die mittels Mineralsalzen fixiert werden – in der Regel mit Chrom (III). Derartige Systeme führen zu einer offenen Hydrophobierung auf Chrom-gegerbten Ledern, die für die meisten Anwendungen geeignet ist wobei unter offener Hydrophobierung, das Generieren eines hydrophoben Netzes um die Fasern verstanden wird, ohne die Freiräume auszufüllen.

Angewendet auf chromfreies Leder kann die gewünschte Wasserdichtigkeit schon deshalb nicht erreicht werden, weil die entsprechende Menge des Chromgerbstoffes durch große Mengen an hydrophilen Vegetabilgerbstoffen und/oder Syntanen ersetzt werden muss. Hydrophile Inhaltsstoffe im Leder begünstigen aber die Penetration von Wasser ins Leder und nicht den gegenteiligen Effekt des Wasserabstoßes.

Stand der Technik ist beispielsweise H. Birkhofer, Reactive Hydrophobiermittel, Das Leder 1992, 71-75; Danisch, P. et al. Modern Hydrophobic Systems, JALCA, 1996, 120-125 Reiners, J. et al. Waterproofing of Leather, ALCA-Congress, Skytop, PA, 2002 (to be published JALCA 2002).

Daher sind aufgrund ihrer besonders herausragenden Eigenschaften die meisten heute verwendeten Leder Chrom gegerbt. Lediglich einige Spezialleder wie Sohlenleder, Gürtelleder oder Leder für Automobil-Armaturen zeigen für ihre Anforderungen

noch bessere Eigenschaften, wenn sie anstatt mit Chrom mit Vegetabil- und/oder mit Syntan-Gerbstoffen gegerbt wurden.

5 Der Nachteil von chromgegerbten Ledern ist allerdings vielschichtig. So sind beispielsweise Lederabfälle, die während der Herstellung von Lederartikeln anfallen sowie Leder am Ende des Lebenszyklus hinsichtlich der Abfallbeseitigung problematisch, zumal Chrom auf bestimmte Deponien nicht mehr gelagert werden darf. Außerdem kann chromgegerbtes Leder Spuren von Cr (VI) unter bestimmten Lager-Bedingungen bzw. bei der Verbrennung entwickeln.

10 Alternative Gerbsysteme, die auf dem Markt sind, wie beispielsweise Aluminium, Glutardialdehyd oder Tetrahydroxymethylphosphoniumsalz haben abgesehen von ökologischen Problemen an sich, den Nachteil, dass in all diesen Gerbsystemen die Abwesenheit von Chromgerbsalzen durch höhere Mengen anderer in der Regel hydrophiler Gerbstoffe wie Vegetabilextrakte und synthetische, aromatische Syntane kompensiert wird, womit die eingangs erwähnte Unvereinbarkeit mit der Eigenschaft der Wasserdichtigkeit problematisch ist.

20 Außerdem erhöhen derartige Stoffe die Hydrophilie des Leders und machen es härter. Um dieser Neigung wiederum entgegen zu wirken, müssen größere Mengen an Fettungsmitteln verwendet werden, die wiederum mit Emulgatoren appliziert werden müssen, und auf diese Weise der Wasserdichtigkeit wiederum entgegengewirkt wird.

25 Im üblichen Herstellungsverfahren von wasserdichten Ledern wird Chrom-gegerbtes Leder mit einer Kombination von Fettungsmitteln und Hydrophobierverstärkern, in der Regel Silikon-Emulsionen, behandelt. Da diese Behandlung in Wasser erfolgt, ist auch die Verwendung von Emulgatoren für die Hydrophobierverstärker erforderlich, die wiederum die Wasserdichtigkeit nachteilig beeinflussen. Um die Nachteile der durch Emulgatoren induzierten Hydrophilie zu vermeiden wird in konventionellen, 30 chromgegerbten Systemen die Emulgierung durch Verbindungen vorgenommen,

deren emulgierende, funktionelle Gruppen in einem nachträglichen Fixierschritt zerstört werden können. Üblicherweise wird dies mit Chromsalzen getan.

5 Aufgabe der Erfindung war es daher, wasserdichte chromfrei gegerbte Leder bereitzustellen.

Die Erfindung betrifft chromfreies Leder mit einer Wasserdichtigkeit gemessen als Penetrationszeit gemäß DIN 53 338 von wenigstens 30 min., vorzugsweise von größer als 2 Stunden.

10 "Chromfrei" im Sinne der vorliegenden Erfindung bedeutet, nicht mit Chromsalzen gegerbt. Der maximale Anteil an Chrom, z.B. hervorgerufen durch natürliche Quellen von Cr-Anteil in Tierhäuten bzw. chromhaltige Farbstoffe im Leder, beträgt weniger als 2000 ppm.

15 Für nicht mit Chrom-Farbstoff gefärbte Leder beträgt der maximale Anteil von Chrom im Leder vorzugsweise weniger als 100 ppm.

20 Bevorzugt besitzt das erfindungsgemäße chromfreie Leder eine Schrumpfungstemperatur von größer als 70°C, insbesondere größer als 75°C.

Bevorzugt ist das erfindungsgemäße Leder, das einen Eisengehalt von 1 bis 7 Gew.-% besitzt. Der Eisengehalt wird wie folgt bestimmt: Eine Probe des Leders wird zum Erhalt des Bezugsgewichtes bei 70°C im Vakuum bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Anschließend wird bei 800°C verascht, der Gehalt an Fe(III) mit einer handelsüblichen Methode nasschemisch bestimmt, und auf das Bezugsgewicht zurückgerechnet.

25 Der Eisengehalt resultiert dabei vorzugsweise aus der Gerbung mit Eisensalzen.

30

Die Eisengerbung ist grundsätzlich bekannt, siehe bspw. Stand der Technik Stather, Gerbereichemie und Gerbereitechnologie, Akademie Verlag, Berlin, 1957, 474-480; Heidemann E. et al., Möglichkeiten und Grenzen der Eisengerbung, Das Leder, 1990, 8-14; Balasubramanian S. et al., Iron Complexes as Tanning Agents, JALCA, 12997, 218-224.

Das erfindungsgemäße Leder besitzt in einer weiteren bevorzugten Ausführungsform einen Si-Gehalt von wenigstens 0,2 Gew.-%, insbesondere wenigstens 1,0 Gew.-% bestimmt als Silikat nach Verbrennung.

Bevorzugt enthält das erfindungsgemäße Leder Silikone als Hydrophobiermittel, insbesondere solche, die bei der Beschreibung des nachstehenden Herstellungsverfahrens als Hydrophobiermittel eingesetzt wurden.

In einer ebenfalls bevorzugten Ausführungsform besitzt das erfindungsgemäße Leder eine Wasserdampfdurchlässigkeit gemessen nach DIN 53333 von größer als 0,8 mg/cm²h, insbesondere größer als 2 mg/cm²h.

Leder mit niedrigem Gehalt an Wasser oder Wasserdampf hat einen hohen Tragekomfort. Daher ist das erfindungsgemäße Leder vorzugsweise durch eine Wasseraufnahme von weniger als 30 Gew.-%, insbesondere weniger als 20 Gew.-% bis zum Wasserdurchtritt bei der Messung gemäß DIN 53 338 oder nach 8 Stunden langem Wasserkontakt gekennzeichnet.

Die Erfindung betrifft weiterhin ein Verfahren zur Herstellung des erfindungsgemäßen Leders, das dadurch gekennzeichnet ist, dass man chromfreigegerbtes Leder mittels eines Hydrophobiermittels behandelt.

Es ist bevorzugt, ein Hydrophobiermittel zu verwenden, das a) selbstemulgierend in Wasser ist und ionisch pH-sensitive Gruppen besitzt und/oder b) das in Kombination

mit einem Emulgator eingesetzt wird, wobei der Emulgator ionisch pH-sensitive Gruppen besitzt.

5 Unter pH-sensitiv sollen dabei funktionelle Gruppen verstanden werden, die bei einem für die Nachgerbung typischen pH-Wert von 4,1 - 8 eine emulgierende Wirkung haben, die ausreicht, um mit dem hydrophoben Wirkstoff eine stabile wässrige Emulsion zu bilden, und durch Veränderung des pH-Wertes, bevorzugt Absenkung auf 2,5 - 4,0, besonders 3,3 - 3,9, diese emulgierende Wirkung verlieren.

10 Als bevorzugte ionische, pH-sensitive Gruppen sind im Rahmen dieser Anmeldung beispielsweise Carbonsäuren und/oder deren Salze bzw. Amine und/oder deren Salze, substituierte Sulfonylharnstoffe bzw. Cyanharnstoffe und/oder deren Salze zu verstehen. D.h. Umsetzungsprodukte aus Toluolsulfonylisocyanat und Aminen bzw. Cyanamid und Isocyanaten, sowie deren Salze, die sich bei Basenzugabe (Triethyl-
15 amin, NaOH) bilden.

20 Als für die Hydrophobierung geeignete Fettungsmittel sind solche zu betrachten, die frei sind von elektrolytstabilen anionischen Emulgatoren, z.B. sulfonierten, sulfatierten oder sulfitierten Verbindungen mit emulgierender Wirkung. In Frage kommen hier z.B. Fette und Öle auf der Basis von langkettigen Alkanen, Alkoholen, Estern oder andere hydrophobe Kohlenwasserstoffe. Diese Verbindungen können natürlicher oder synthetischer Herkunft sein, wie bspw. Fischöle, Klauenöle, Pflanzenöle oder Mineralöle.

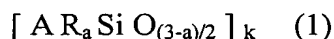
25 In einer bevorzugten Anwendungsform können diesen Fettungsmitteln Emulgatoren auf Basis von Carbonsäuren, Polycarbonsäuren oder Polyethern zugesetzt werden, um die Verarbeitung in wässriger Flotte zu erleichtern.

30 Als bevorzugte Hydrophobiermittel mit ionischen, pH-sensitiven Gruppen sind entsprechend modifizierte Silikone zu nennen, insbesondere Polysiloxane.

Geeignete Polysiloxane sind beispielsweise lineare, verzweigte oder cyclische Polysiloxane, die gegebenenfalls substituiert sind. Bevorzugt sind Polydimethylpolysiloxane, die gegebenenfalls substituiert sind. Geeignete Substituenten sind entweder über einen Spacer, der gegebenenfalls über Heteroatome oder funktionelle Gruppen unterbrochen sein kann, mit der Polysiloxanhauptkette verbunden, oder können auch
 5 direkt an ein Siliciumatom der Polysiloxan-Hauptkette gebunden sein.

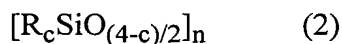
Besonders bevorzugt sind Polysiloxane, dadurch gekennzeichnet, dass die Polysiloxankette mindestens eine Struktureinheit der Formel (1)

10



und/oder mindestens eine Struktureinheit der Formel (2)

15



und gegebenenfalls eine oder mehrere Endgruppen ausgewählt aus den Formeln

20



enthält, wobei

25

R für einen C₁ bis C₁₂-Alkylrest, einen C₁ bis C₁₂-Alkoxylrest, einen Hydroxylrest oder einen Phenylrest steht,

a für 0 oder 1 steht,

k für 0 bis 50 steht

30

c für 1 oder 2 steht, und

n für 10 bis 1000 steht,

5 A für Wasserstoff, einen Alkyl-, Alkoxy-, Hydroxy-, Perfluoralkyl- oder einen Phenylrest, oder einen Rest der Formel R^7 -G-,

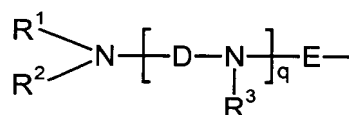
in der

10 R^7 für Wasserstoff, eine Hydroxy-, Carboxyl-, Epoxy- oder Aldehydgruppe, (C₁-C₄)-Alkyl, (C₁-C₄)-Alkoxy steht

und

15 G für einen zweiwertigen, gegebenenfalls verzweigten, C₂ - bis C₆₀-Kohlenwasserstoffrest steht, der durch nicht benachbarte Ether-, Ester-, Amid-, Carbonat- oder Urethangruppen unterbrochen sein kann und der gegebenenfalls durch Hydroxylgruppen oder Alkyl- oder Arylreste substituiert ist, steht

20 oder A für einen Rest der Formel



steht, in der

25 R^1 , R^2 und R^3 unabhängig voneinander für Wasserstoff oder für einen einwertigen C₂-C₆₀-Kohlenwasserstoffrest stehen, der gegebenenfalls eine oder mehrere nicht benachbarte Ether-, Imino-, Amid-, Harnstoff-, Urethan-, Ester- oder Carboxylgruppen enthält und der gegebenenfalls mit einer oder 2 Carboxylgruppen -COOM und/oder 1 oder 2 Hydroxylgruppen oder substituiert ist,

wobei

M für Wasserstoff oder Na^+ , K^+ , Li^+ , NH_4^+ , HN^+ $\begin{array}{c} \text{R}^4 \\ \text{R}^5 \\ \text{R}^6 \end{array}$ steht,

5

wobei R^4 , R^5 und R^6 unabhängig voneinander für C_1 - C_{18} -Alkyl, insbesondere C_1 - C_4 -Alkyl oder substituiertes C_1 - C_{18} -Alkyl, insbesondere Hydroxyalkyl, oder Aralkyl, insbesondere Benzyl, stehen,

10

und wobei R^1 bis R^3 unabhängig voneinander über eine Einfachbindung, eine Gruppe $-\text{COO}-$, $-\text{CO}-$ oder $-\text{CONH}-$ mit dem Stickstoffatom verknüpft sind, und

15

wobei R^1 und R^2 nicht gleichzeitig über eine Carbonylgruppe mit dem Stickstoffatom verknüpft sind,

D und E unabhängig voneinander für einen zweiwertigen C_2 - C_{20} -Kohlenwasserstoffrest stehen, der durch Hydroxyl substituiert oder durch nicht benachbarte O-Atome unterbrochen sein kann,

20

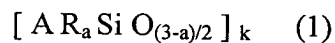
q für 0 bis 3 steht,

mit der Maßgabe, dass mindestens eine Endgruppe der Formel (3a) vorhanden ist für den Fall, dass die Polysiloxankette nur Struktureinheiten der Formel (2) enthält.

25

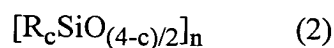
Besonders bevorzugt sind carboxylgruppenhaltige Polysiloxane, dadurch gekennzeichnet,

dass die Polysiloxankette mindestens eine Struktureinheit der Formel (1)



und/oder mindestens eine Struktureinheit der Formel (2)

5



und gegebenenfalls eine oder mehrere Endgruppen ausgewählt aus den Formeln

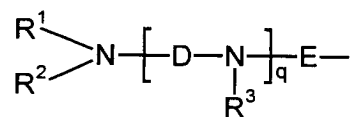
10



enthält, wobei

15

A für einen carboxylgruppen-haltigen Rest der Formel



steht, in der

20

R^1 , R^2 und R^3 unabhängig voneinander für Wasserstoff oder für einen einwertigen C_2 - C_{60} -Kohlenwasserstoffrest stehen, der gegebenenfalls eine oder mehrere nicht benachbarte Ether-, Imino-, Amid-, Harnstoff-, Urethan-, Ester- oder Carboxylgruppen enthält und der gegebenenfalls mit einer oder 2 Carboxylgruppen -COOM und/oder 1 oder 2 Hydroxylgruppen substituiert ist, und

25

wobei der Rest A mindestens mit einer Gruppe COOM substituiert ist

wobei

M für Wasserstoff oder Na^+ , K^+ , Li^+ , NH_4^+ , HN^+ $\begin{array}{c} \text{R}^4 \\ \text{R}^5 \\ \text{R}^6 \end{array}$ steht,

5 wobei R^4 , R^5 und R^6 unabhängig voneinander für C_1 - C_{18} -Alkyl, insbesondere C_1 - C_4 -Alkyl oder substituiertes C_1 - C_{18} -Alkyl, insbesondere Hydroxyalkyl, oder Aralkyl, insbesondere Benzyl, stehen,

10 und wobei R^1 bis R^3 unabhängig voneinander über eine Einfachbindung, eine Gruppe $-\text{COO}-$, $-\text{CO}-$ oder $-\text{CONH}-$ mit dem Stickstoffatom verknüpft sind, und

wobei R^1 und R^2 nicht gleichzeitig für H stehen und auch nicht gleichzeitig über eine Carbonylgruppe mit dem Stickstoffatom verknüpft sind,

15 D und E unabhängig voneinander für einen zweiwertigen C_2 - C_{20} -Kohlenwasserstoffrest stehen, der durch Hydroxyl substituiert oder durch nicht benachbarte O-Atome unterbrochen sein kann,

q für 0 bis 3 steht,

20 R für einen C_1 bis C_{12} -Alkylrest, einen C_1 bis C_{12} -Alkoxylrest, einen Hydroxylrest oder einen Phenylrest steht,

a für 0 oder 1 steht,

25 k für 0 bis 50 steht

c für 1 oder 2 steht, und

n für 10 bis 1000 steht,

mit der Maßgabe, dass mindestens eine Endgruppe der Formel (3a) vorhanden ist für den Fall, dass die Polysiloxankette nur Struktureinheiten der Formel (2) enthält.

Geeignete Polysiloxane sind vorzugsweise Polydialkylpolysiloxane, Polyalkylarylpolysiloxane, mit Hydroxyalkyl-, Aminoalkyl-, Carboxyalkyl-, Hydroxyaryl-, Carboxyaryl-Gruppen substituierte Polysiloxane, die über einen Spacer mit der Polysiloxanhauptkette verbunden sind, wobei der Spacer selbst ein Alkylenrest oder ein durch funktionelle Gruppen, z.B. Ester, Amid, Urethan, Carbonat, Harnstoff, Ether, Imino, unterbrochener Kohlenwasserstoffrest sein kann.

Besonders bevorzugt sind die in der EP-A 11 08 765 aufgeführten Carboxylgruppenhaltigen Polysiloxane und die zu deren Herstellung eingesetzten Polysiloxan-Rohstoffe. Weiterhin bevorzugt sind solche Polysiloxane, die über hydrolysierbare Reste verfügen (Si-OR-Gruppen), die beim Auftrocknen zu einer Vernetzung des Polysiloxans führen.

Besonders bevorzugt sind Polysiloxane, die als wässrige Dispersion vorliegen und somit in wässriger Flotte eingesetzt werden können.

Bevorzugt wird das Hydrophobiermittel in einer Menge von 0,1 bis 10 Gew.-%, bezogen auf Falzgewicht, eingesetzt, besonders jedoch 1 bis 5 Gew.-%. Bei Verwendung von Hydrophobiermitteln ohne ionische, pH-sensitiven Gruppen beträgt die Menge vorzugsweise 0,1 bis 9 Gew.-%. Im letzteren Fall wird vorzugsweise noch Emulgator mit ionischen, pH-sensitiven Gruppen in einer Menge von 5 bis 25 Gew.-%, bezogen auf Hydrophobiermittel eingesetzt.

Das selbst emulgierende Hydrophobiermittel mit ionischen, pH-sensitiven Gruppen wird vorzugsweise in einer Menge von 0.1 bis 10 Gew.-%, besonders aber 1 bis 5 Gew.-% bezogen auf Falzgewicht, eingesetzt.

Das chromfreie Leder, das gegebenenfalls in der Nachgerbung mit dem Hydrophobierungsmittel behandelt wird, ist vorzugsweise mit Eisenverbindungen gegerbt worden.

5 Dazu verwendet man im Allgemeinen die vorzugsweise gepickelte Blöße und behandelt die Blöße mit einem Eisensalz. Das Eisensalz kann der Blöße entweder als Salz oder als wässrige Lösung zugegeben werden. Bevorzugte Eisensalze sind solche des Eisen in der Oxydationsstufe +3, beispielsweise Eisenchlorid, Eisensulfat, basisches Eisensulfat sowie solche des Eisens in der Oxidationsstufe +2 wie
10 Eisensulfat. Bezogen auf die eingesetzte Blöße beträgt die Menge an Eisen vorzugsweise von 0,3 bis 5 Gew.-%, insbesondere 1 bis 3 Gew.-%.

Die Gerbung erfolgt vorzugsweise in Wasser bei einer Temperatur von 0 - 60°C, bevorzugt 20 - 37°C.

15

Nach Zugabe der Eisensalze für die Gerbung sollte die Gerbflotte einen pH von 1.0 bis 3.2, bevorzugt von 1.4 bis 2.5 aufweisen. Nach einer angemessenen Zeit zur Penetration von 30 min. bis 24 h, bevorzugt 1 h bis 12 h, wird der pH der Gerbflotte zur Fixierung der Eisensalze angehoben. Hierzu wird vorzugsweise eine basische
20 Verbindung, z. B. Natrium-Hydroxid, -Carbonat, -Bicarbonat, -Formiat, Calcium-Carbonat oder Magnesiumoxid verwendet. Ein pH Bereich von 3.0 bis 6.0, bevorzugt 3.1 bis 4.0 sollte erreicht werden.

25

Das so erhaltene Eisen-gegerbte Leder besitzt eine Schrumpftemperatur von größer als 70°C, vorzugsweise größer als 75°C. Außerdem besitzt es eine einheitliche Gelbfarbe. Es kann beispielsweise mechanisch nachbehandelt werden beispielsweise durch Abwelken, Falzen usw. auf herkömmlichen Gerbereimaschinen.

30

Anschließend kann das so gegerbte und gegebenenfalls mechanisch nachbehandelte Leder in einem optionalen Schritt nachgegerbt werden.

Unter "Nachgerbung" versteht man im Rahmen dieser Anmeldung die Nachbehandlung von chromfrei gegerbtem Leder, um Farbe, Egalität, Weichheit, Fülle insbesondere aber das Verhalten gegen Wasser (Hydrophobie) zu optimieren und Gerbstoffe und Hilfsmittel zu fixieren.

5

Während der Nachgerbung liegt der pH-Wert im Allgemeinen im Bereich von 4,1 bis 8,0 und ist somit geeignet für die Penetration der Produkte der Nachgerbung in das Leder. Um gegebenenfalls verwendete Nachgerbstoffe als auch die mit pH-sensitiven Gruppen versehenen Hydrophobiermittel bzw. Emulgatoren zu fixieren wird der pH-Wert nach der Hydrophobierung vorzugsweise auf 2,5 bis 4,0, insbesondere auf 3,3 bis 3,9 erniedrigt. Dazu werden vorzugsweise organische Säuren wie Ameisensäure, Essigsäure oder Oxalsäure gegebenenfalls in Kombination mit anorganischen Säuren wie Schwefelsäure oder Phosphorsäure verwendet.

10

15 Zur Vorbereitung des Nachgerbprozesses wird der Wassergehalt des eisengegerbten Leders bevorzugt durch Abwelken reduziert, und anschließend die Dicke des Leders wenn nötig durch Falzen korrigiert.

20

Der Nachgerbprozess findet bevorzugt in einem Gerbfass in wässriger Flotte bei einer Temperatur von 0 bis 70°C, besonders von 20 bis 50°C statt und umfasst optional außer den erfindungsgemäßen Hydrophobier und Fettungsmitteln weitere Hilfsmittel wie z.B. Polymere, synthetische Nachgerbstoffe, Vegetabilgerbstoffe, Farbmittel, Säuren und Basen.

25

Bei den für diesen Einsatz geeigneten synthetischen Gerbstoffen handelt es sich z. B. um wasserlösliche Kondensationsprodukte aus sulfonierten Aromaten, Formaldehyd und gegebenenfalls weiteren Substanzen aus den Gruppen der Aromaten, Harnstoff, oder Harnstoffderivaten.

Vegetabilgerbstoffe sind aus pflanzlichen Quellen gewonnene Gerbstoffe aus den Klassen der kondensierten Gerbstoffe bzw. hydrolysierbaren Gerbstoffe z.B. Kastanienextrakt, Mimosa, Tara oder Quebracho.

- 5 Bei den Farbstoffen handelt es sich um in der Lederanwendung gängige wasserlösliche Farbstoffe, z.B. aus den Gruppen der Säurefarbstoffe, Direktfarbstoffe, Metallkomplexfarbstoffe oder substantiven Farbstoffe.

- 10 Bei den für die Anwendung bevorzugten Polymeren handelt es sich um hochmolekulare wasserlösliche oder in Wasser dispergierbare Produkte z.B. aus der (Ko-)Polymerisationsreaktion ungesättigter Säuren und deren Derivate mit z.B. füllender oder fettender Wirkung auf Leder.

- 15 Säuren und Basen dienen zur Veränderung des pH-Wertes der wässrigen Flotte um die Penetrationseigenschaften der eingesetzten Verbindungen zu beeinflussen bzw. diese zu fixieren.

- 20 Die erfindungsgemäßen Hydrophobier und Fettungsmittel werden dabei im Allgemeinen in 20 bis 1000, bevorzugt 50 bis 200 % wässriger Flotte, bezogen auf Gewicht des eingesetzten Leders, in einen pH Bereich von 4.1 bis 8.0, bevorzugt 5.0 bis 7.5 angewendet. Die Zugabe von 0.1 bis 10 Gew-%, bevorzugt 1 - 5 Gew-% der Hydrophobiermittel und 1 - 20 %, bevorzugt 2 - 12 % der Fettungsmittel kann dabei in einem oder auch mehreren Schritten erfolgen. Weitere eingesetzte Hilfsmittel können ebenfalls in einem oder mehreren Schritten zugegeben werden, zusammen
25 mit oder getrennt von den erfindungsgemäßen Produkten.

Der Nachgerbprozess wird dabei in 1 - 48 h durchgeführt, bevorzugt in 1.5 - 24 h, besonders in 2 - 8 h.

- 30 Der Ablauf eines Nachgerbprozesses soll durch die Beispiele verdeutlicht werden, ist aber keineswegs auf diese beschränkt.

Die aus der Nachgerbung erhaltenen nassen Leder können mit den üblichen technischen Methoden und Maschinen getrocknet und fertiggestellt werden, also z.B. durch Vakkumtrocknung, Spannrahmentrocknung oder Hängetrocknung und optional anschließendes Stollen, Millen, Schleifen oder Polieren.

Die erhaltenen Leder können zur Verbesserung der Oberflächeneigenschaften und physikalischen Echtheiten mit handelsüblichen Produkten und Maschinen mit einer polymeren Filmschicht zugerichtet werden, wie z.B. beschrieben von W. Wenzel in Aqueous Finishing of Leather, JALCA, 1991, 442 - 455.

Die bevorzugt eingesetzten gepickelten Blößen für die Eisengerbung werden vorzugsweise sauer vorbehandelt, insbesondere bei einem pH-Wert von 2-5, besonders bevorzugt bei 3-4. Bei dieser sauren Vorbehandlung wird vorzugsweise entkalkte und gebeizte Blöße eingesetzt.

Besonders kommen für das Pickeln zum Einsatz Verbindungen wie Carbonsäuren wie Ameisensäure, Essigsäure oder Oxalsäure oder anorganische Säuren wie Schwefelsäure oder saure Salze der Schwefelsäure oder Mischungen davon.

Es hat sich herausgestellt, dass die Zugabe von di- oder polyfunktionellen Carbonsäuren, beispielsweise polymere oder nicht-polymere Verbindungen bei der sauren Vorbehandlung besonders die Eigenschaften des Leders positiv beeinflussen.

Besonders bevorzugte nicht-polymere Säuren sind difunktionelle Carbonsäuren wie Weinsäure, Maleinsäure, Glutarsäure, Phthalsäure und/oder Adipinsäure; trifunktionelle Carbonsäuren wie Zitronensäure. Bevorzugte polymere Carbonsäuren sind Copolymerisate, die unter Verwendung von (Meth)acrylsäure, Maleinsäure oder Itaconsäure, Maleinsäureanhydrid oder deren Derivaten mit anderen Comonomeren, die keine Carboxylgruppen enthalten, durch radikalische Polymerisation erhalten werden können. Bevorzugte Copolymerisate sind solche, die durch radikalische

5 Copolymerisation der oben genannten Carboxylgruppenhaltigen Monomere mit mindestens einem Monomeren aus der Gruppe der Vinylverbindungen wie z.B. Styrol, Diisobutylen, Ethylen, Propylen, Vinylether, Vinylester, (Meth)Acrylsäureester von Alkoholen mit C₁ bis C₃₀-Kohlenwasserstoffatomen usw. hergestellt werden (= Kurzbeschreibung für geeignete Polyacrylate). Geeignet sind auch Terpolymere oder solche Copolymere, die aus mehr als 3 Comonomeren aufgebaut sind.

10 Diese Säuren werden vorzugsweise in einer Menge von 0,5 bis 10 Gew.-%, bezogen auf die eingesetzte Blöße eingesetzt, insbesondere 1-4 Gew.-%.

15 Bevorzugt verläuft die saure Vorbehandlung so, dass zu der eingesetzten Blöße Pickel in einer Menge gegeben werden, so dass der pH-Wert der gebeizten Blöße auf einen Wert von 2-5, insbesondere auf 3-4 reduziert wird. Die Pickelverbindungen werden vorzugsweise zur Blöße in einer Gerbtrommel in wässriger Lösung gegeben. Dies geschieht im allgemeinen bei einer Temperatur von 0 bis 60°C, insbesondere bei 20 bis 37°C. Es wird vorzugsweise 10 min. bis 24 h, insbesondere 30 min. bis 2 h vorbehandelt.

20 Besonders bevorzugt wird der sauren Vorbehandlung noch ein Fettungsmittel zugesetzt.

25 Für diesen Einsatz bevorzugte Fettungsmittel sind solche, die frei sind von elektrolytstabilen anionischen Emulgatoren, z.B. sulfonierten, sulfatierten oder sulfitierten Verbindungen mit emulgierender Wirkung. In Frage kommen hier z. B. Fette und Öle auf der Basis von langkettigen Alkanen, Alkoholen, Estern oder andere hydrophobe Kohlenwasserstoffe. Diese Verbindungen können natürlicher oder synthetischer Herkunft sein, wie bspw. Fischöle, Klauenöle, Pflanzenöle oder Mineralöle.